

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 44 07 813 C 1**

⑯ Int. Cl. 6:  
**B 41 M 5/165**  
C 09 B 87/08  
C 09 B 19/00

**DE 44 07 813 C 1**

⑯ Aktenzeichen: P 44 07 813.7-45  
⑯ Anmeldetag: 9. 3. 94  
⑯ Offenlegungstag: —  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26. 10. 95

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:  
Stora Feldmühle AG, 40545 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:  
Hilterhaus, Bodo, Dr., 41065 Mönchengladbach, DE;  
Gabel, Günter, Dr., 41747 Viersen, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 42 12 827 A1  
DE 36 04 343 A1  
US 48 88 334  
EP 05 73 210 A2

⑯ Mikrokapseldispersion

⑯ Mikrokapseln einer Dispersion zur Herstellung druckempfindlicher Aufzeichnungspapiere, enthalten als Kernlösungsmitte  
10 bis 30 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöls oder  
> 25 bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen pflanzlichen Öls oder  
15 bis 60 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 30 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöls und  
10 bis 55 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen pflanzlichen Öls,  
wobei der Rest aus einem bei Raumtemperatur festen oder halbfesten pflanzlichen Öl besteht;  
das Kernlösungsmitte bei Raumtemperatur flüssig ist und  
das Kapselwandmaterial aus Polyharnstoff besteht.

**DE 44 07 813 C 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mikrokapseldispersion zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungspapieren, bei der das in den Mikrokapseln enthaltene Kernlösungsmittel einen Farbstoffvorläufer oder eine Farbstoffvorläufermischung und ein bei Raumtemperatur festes oder halbfestes pflanzliches Öl enthält.

Mikrokapseldispersionen der eingangs angegebenen Art und ihre Verwendung sind seit langer Zeit bekannt. Im wesentlichen kommen zwei unterschiedliche Arten von kapselwandbildenden Materialien zum Einsatz, nämlich wasserlösliche kapselwandbildende Materialien, wie z. B. Schweinehautgelatine, Gummi arabicum und wasserunlösliche, wie z. B. Polyisocyanat als eine der zur Herstellung von Polyharnstoffkapseln dienenden Komponenten. Den Mikrokapseldispersionen werden außerdem noch Abstandshalter, z. B. Stärkekörnchen oder Zellulosefasern und ein geeignetes Bindemittel zur Fixierung der Mikrokapseln auf der Papieroberfläche zugefügt.

Aus dem bekannten Stand der Technik ist eine Vielzahl von Vorschlägen bekannt, die geeignete Lösungsmittel bzw. Öle und deren Mischungen zur Aufnahme der Farbvorläuferverbindungen betreffen. Der Einfachheit halber wird diese Mikrokapselkomponente nachfolgend als Kernlösungsmittel bezeichnet.

Aus der DE-A 22 51 350 sind als flüssige Kernlösungsmitte für Farbstoffvorläufer Diphenylalkane, Alkyl-substituierte Diphenylalkane, Diphenylalkene und/oder Alkyl-substituierte Diphenylalkene bekannt. Zur Verdünnung können je Teil des nach jener Schrift erfindungsgemäßen Kernlösungsmittels 3 Teile Verdünnungsmittel, u. a. Paraffinöl, Rizinusöl, Klauenöl, Olivenöl, Sojabohnenöl, Baumwollsamenöl, Kokosnussöl oder Rapsöl oder organische Lösungsmittel, wie aromatisches Benzin oder Alkylenzol eingesetzt werden. Durch den Zusatz dieser Verdünnungsmittel sollen die physikalischen Eigenschaften, wie die Viskosität und der Dampfdruck mit dem Ziel einer besseren Handhabbarkeit oder aus Verfahrensgründen verändert werden.

Die DE-A 26 40 197 betrifft eine Zubereitung zur Auflösung von Farbstoffbildnern für druckempfindliche Kopiersysteme, bei denen die Farbakzeptoren aus sauren Harzen bestehen. Nach jener Erfindung wird eine bei Raumtemperatur flüssige Mischung aus partiell hydriertem Terphenyl und Alkylenzolkomponenten eingesetzt, die ggf. mit bis zu etwa 3 Teilen Verdünnungsmittel für jeden Teil Lösungsmittel versetzt werden kann. Als Verdünnungsmittel werden flüssige Mineralöle bzw. Pflanzenöle, aber auch das bei Raumtemperatur feste Kokosfett genannt.

In jüngeren Entwicklungen wurde in verstärktem Umfang auf pflanzliche, tierische und physiologisch unbekannte mineralische Öle zurückgegriffen.

Die EP-A 0 262 569 sieht als Kernlösungsmitte eine Zusammensetzung vor, die zumindest zu 80 Gew.-% aus pflanzlichem, tierischem oder Paraffinöl besteht, wobei ein Farbstoffvorläufer auf Basis eines Triphenylmethanleukofarbstoffes zum Einsatz kommt und das Wandmaterial der Mikrokapseln vor der Mikrokapselbildung wasserlöslich oder wasserdispersierbar ist.

Die EP-A 0 520 639 sieht ebenfalls ein Kernlösungsmitte vor, das ein pflanzliches Öl für eine zur Herstellung von druckempfindlichem Aufzeichnungspapier einzusetzende Mikrokapsel enthält. Als weiterer Bestandteil wird in dieser Zusammensetzung noch eine Ester-

komponente einer nicht aromatischen Monocarboxylsäure mit gesättigter oder ungesättigter gerader oder verzweigter Kohlenwasserstoffkette mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen in der Kette vorgesehen.

Im Gegensatz dazu schlägt die EP-A 0 573 210 ein Kernlösungsmitte vor, das die vorgenannte Esterkomponente nicht enthält, wobei das als Kernlösungsmitte vorgesehene Pflanzenöl einen Erweichungsbereich von ungefähr 20 bis 25 Grad aufweist und zu mindestens zum überwiegenden Teil aus einem pflanzlichen Öl besteht, das in diesem Temperaturbereich fest oder halbfest ist. Dieser Vorschlag ist jedoch noch nicht frei von Nachteilen.

Wie Versuche gezeigt haben ist Polyisocyanat als für die Herstellung von Polyharnstoffkapseln einzusetzende Komponente auch in bei Raumtemperatur festen oder halbfesten pflanzlichen Ölen löslich oder zumindest hervorragend dispersierbar, so daß auf die bisher zur Auflösung dieser Komponente für erforderlich gehaltenen organischen Lösungsmittel, wie z. B. Isopropylnaphthalin, verzichtet werden kann. Jedoch haben von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung durchgeführte Untersuchungen ergeben, daß in einem Temperaturbereich nahe der Raumtemperatur feste oder halbfeste Kernlösungsmittelmischungen bei der Herstellung von Kapseln aus Polyharnstoff zu Produktionsstörungen führen können. Diese Nachteile treten bei der Herstellung von Mikrokapseln im Labormaßstab unter Verwendung von Rührgefäßen nicht auf, machen sich jedoch sofort bemerkbar, wenn im kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Herstellungsbetrieb eine im wesentlichen aus Dispergierkopf, Kühleinrichtung und diese Elemente verbindenden Rohrleitungen bestehende Dispergierereinheit zum Einsatz kommt, in der die gebildeten Kernlösungsmitteltröpfchen durch Rohrleitungen vom Dispergierkopf zur Kühleinrichtung geleitet werden. An den mit Kühlwasser beaufschlagten Teilen der Kühleinrichtung kann es dabei zur Erstarrung und in deren Folge zu Absetzungen von einen relativ hohen Erweichungsbereich aufweisenden Ölmischungen kommen. Der Erhalt einer einwandfreien Mikrokapseldispersion wird dadurch nachhaltig beeinträchtigt.

Ausgehend von den erkannten Nachteilen besteht die Aufgabe der Erfindung darin, eine Mikrokapseldispersion zur Verfügung zu stellen, die infolge der eingesetzten Kernlösungsmittelkomponenten eine problemlose Kapselherstellung ermöglicht. Gleichzeitig sollen überwiegend nur Öle vegetativer Herkunft eingesetzt werden. Eine weitere Aufgabe besteht in der Zurverfügungstellung einer Mikrokapsel mit hoher Dichtigkeit, wozu auf Polyharnstoff als in dieser Hinsicht bewährtes Kapselwandmaterial zurückgegriffen werden soll.

Zur Lösung der Aufgabe sieht die Erfindung daher eine zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungspapieren einsetzbare Mikrokapseldispersion vor, bei der das in den Mikrokapseln enthaltene Kernlösungsmitte einen Farbstoffvorläufer oder eine Farbstoffvorläufermischung und ein bei Raumtemperatur festes oder halbfestes pflanzliches Öl enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

— das Kernlösungsmitte zu 10 bis 30 Gew.-% aus einem bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöl oder zu > 25 bis 60 Gew.-% aus einem bei Raumtemperatur flüssigen pflanzlichen Öl oder zu 15 bis 60 Gew.-% aus einer Mischung von 5 bis 30 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöls und zu 10 bis 55 Gew.-% eines bei Raum-

temperatur flüssigen pflanzlichen Öls besteht und  
 — der Rest ein bei Raumtemperatur festes oder halbfestes pflanzliches Öl ist;  
 — das KernlösungsmitteL bei Raumtemperatur flüssig ist und  
 — das Kapselwandmaterial aus Polyharnstoff besteht.

Vorzugsweise Ausführungsformen der Mikrokapseldispersion nach Anspruch 1 sind in den Patentansprüchen 2 bis 7 angegeben.

Der in der Beschreibung und in Patentansprüchen verwendete Begriff "Raumtemperatur" bedeutet, daß das KernlösungsmitteL oberhalb 20°C flüssig ist. Mit dem Begriff "flüssig" ist gemeint: fließfähig.

Unter dem in Beschreibung und Patentansprüchen der vorliegenden Anmeldung angegebenen Paraffinöl sind naphthen- oder paraffinbasierte Mineralölprodukte, z. B. Weißöl und Spindelöl, zu verstehen. Das bereits mehrfach als KernlösungsmitteL vorgeschlagene Chlorparaffin wird von der vorliegenden Erfindung nicht umfaßt.

Zu Einstellung eines flüssigen Zustandes beim KernlösungsmitteL genügen von Paraffinöl geringere Zusatzmengen als von flüssigem pflanzlichem Öl. Wird flüssiges Paraffinöl als alleiniger Zusatz zu einem im übrigen aus festem oder halbfestem pflanzlichem Öl bestehenden KernlösungsmitteL verwendet, sind Zusatzmengen von mindestens 10 Gew.-% erforderlich, vorzugsweise von nicht mehr als 20 Gew.-%. Bei Verwendung von flüssigen pflanzlichen Ölen liegt die Mindestzusatzmenge bei mehr als 25 Gew.-% und kann bis zu 60 Gew.-% betragen. Es sind auch Mischungen von flüssigem Paraffinöl mit flüssigem pflanzlichem Öl einerseits und festem oder halbfestem pflanzlichem Öl andererseits möglich, hier kann auch eine unterhalb 10 Gew.-% liegende Menge an Paraffinöl verwendet werden, der jedoch dann höhere Mengen an flüssigem pflanzlichem Öl, als dies bei alleiniger Verwendung von flüssigem Paraffinöl erforderlich wäre, zugesetzt werden müssen.

Der Mikrokapseldispersion können Abstandshalter, Bindemittel und Streichereihilfsmittel zugesetzt werden. Diese Maßnahmen bilden ebenso wie der Auftrag der Mikrokapseldispersion auf ein geeignetes Streichrohpapier und das verwendete Auftragsverfahren keiner Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

#### Herstellung einer Mikrokapseldispersion

In einer Mischung aus 90 Gew.-Teilen Kokosnussöl (Cocopur der Firma Rau) und 10 Gew.-Teilen Paraffinöl (Weißöl P 1020 der Firma Parafinfluid) wird eine Farbstoffvorläufermischung, bestehend aus 60 Gew.-Teilen 2-phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-7-dimethylamino-4H-benz-3,1-oxazin (baymicron SN 2601 der Firma BAYER), 20 Gew.-Teilen eines Farbstoffvorläufers auf Fluoranbasis und 20 Gew.-Teilen 3,3-Bis(4-Dimethylaminophenyl)-6-Dimethylaminophthalid (CVL) so aufgelöst, daß eine Farbstoffkonzentration von 6% im KernlösungsmitteL vorliegt.

Zu 447 g der hergestellten Farbbildnermischung werden 71 g Diisocyanat zugegeben und nachfolgend 992 g einer 1%igen Polyvinylalkohollösung (als Emulgierhilfe) in demineralisiertem Wasser zugegeben. Die hergestellte Mischung wird in das Vorratsgefäß einer Pilotverkapselungsanlage überführt. Anschließend wird der durch eine Rohrleitung mit einer Kühleinrichtung ver-

bundene Dispergierkopf der Dispergiereinheit gefüllt und die Dispergierung eingeleitet. Nach Durchleitung der mit Wasser gekühlten Kühleinrichtung verläßt ein Teil der Flüssigkeit über eine Drosselscheibe die Dispergiereinheit und wird zu einem separaten Rührgefäß geführt, während ein anderer Teil der Flüssigkeit im Kreislauf erneut dem Dispergierkopf zugeführt wird. Dem separaten Rührgefäß wird eine 5,4-%ige Lösung von Diethylentriamin (DET) in demineralisiertem Wasser und ggf. Entschäumer zugeführt. Die eingestellte Temperatur im separaten Rührgefäß beträgt 25°C. Es bilden sich Kapseln mit einer Größe von durchschnittlich 5,1 µm. 8,6% der Kapseln wiesen eine Größe > 10 µm auf.

Unter Verwendung der gleichen Farbstoffvorläufermischung, wie oben angegeben, jedoch mit einer Ölmißchung, bei der der Weißöl-Anteil 20 Gew.-Teile betrug, wurde unter den gleichen Verfahrensbedingungen eine Mikrokapseldispersion hergestellt, wobei sich eine durchschnittliche Korngröße von 5,9 µm ergab und 15,8% der Mikrokapseln > 10 µm waren.

Nach Versuchsende wurde in keinem der beiden Fälle ein Asetzen der KernlösungsmitteLmischungen an der Kühleinrichtung beobachtet.

Der hergestellten Mikrokapseldispersion wurden 15 Gew.-% Zellulosefasern als Abstandshalter und 17 Gew.-% — gerechnet als Trockengewichtsteile, bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt der Mikrokapselstreichfarbe — einer oxidierten Stärkelösung als Bindemittel zugesetzt. Anschließend wurde die aufbereitete Mikrokapselstreichfarbe unter Verwendung einer Drahtrakelstreichfarbe unter Verwendung eines Auftragsgewicht von 5,5 g/m<sup>2</sup> auf ein übliches Streichrohpapier aufgestrichen und getrocknet. Das hergestellte CB-Blatt wurde in Kontakt mit einem üblichen CF-Blatt beschriftet. Es entstand eine gut lesbare Durchschrift mit verbesserten Lichtstabilität. Weitere Untersuchungen zeigten eine verbesserte Dichtigkeit und hohe Lichtstabilität der Kapsel.

#### Patentansprüche

1. Mikrokapseldispersion zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungspapieren, bei der das in den Mikrokapseln enthaltene KernlösungsmitteL einen Farbstoffvorläufer oder eine Farbstoffvorläufermischung und ein bei Raumtemperatur festes oder halbfestes pflanzliches Öl enthalt, dadurch gekennzeichnet, daß

- das KernlösungsmitteL zu 10 bis 30 Gew.-% aus einem bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöl oder zu > 25 bis 60 Gew.-% aus einem bei Raumtemperatur flüssigen pflanzlichen Öl oder zu 15 bis 60 Gew.-% aus einer Mischung von 5 bis 30 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöls und zu 10 bis 55 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen pflanzlichen Öls besteht und
- der Rest ein bei Raumtemperatur festes oder halbfestes pflanzliches Öl ist;
- das KernlösungsmitteL bei Raumtemperatur flüssig ist und
- das Kapselwandmaterial aus Polyharnstoff besteht.

2. Mikrokapseldispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das KernlösungsmitteL aus 80 bis 90 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen oder halbfesten pflanzlichen Öls, Rest: bei

Raumtemperatur flüssiges Paraffinöl besteht.

3. Mikrokapseldispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernlösungsmittel aus 60 bis 70 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen oder halbfesten pflanzlichen Öls, Rest: ein bei Raumtemperatur flüssiges pflanzliches Öl besteht. 5

4. Mikrokapseldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernlösungsmittel als ein bei Raumtemperatur festes oder halbfestes pflanzliches Öl Kokosnussöl, Palmöl und Palmkernöl oder eine Mischung dieser Öle enthält. 10

5. Mikrokapseldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernlösungsmittel als ein bei Raumtemperatur flüssiges pflanzliches Öl Rapsöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Olivenöl, Maisöl, Distelöl oder eine Mischung dieser Öle enthält. 15

6. Mikrokapseldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Kernlösungsmittel eine 2-phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-7-dimethylamino-4H-benz-3,1-oxazin als Farbvorläufer enthaltene Farbvorläufermischung enthalten ist. 20

7. Mikrokapseldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das in den Mikrokapseln enthaltene Kernlösungsmittel bei Temperaturen von mehr als 18°C nicht erstarrt. 25

30

35

40

45

50

55

60

65